

09/926507

DOCKET NO.: 215550US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: OTTERSBAACH Peter Zum Beuel et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/02780

INTERNATIONAL FILING DATE: March 30, 2000

FOR: PROCESS FOR PRODUCING INHERENTLY MICROBICIDAL POLYMER SURFACES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONAssistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

Germany

APPLICATION NO

199 21 900.1

DAY/MONTH/YEAR

12 May 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/02780.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 00 / 027 80

09/926507

EP 00 / 2780

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 11 MAY 2000	
WIPO	PCT

4

#7

Bescheinigung

Die CREAVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH in Marl, Westf/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung inhärent mikrobizider Polymer-
oberflächen"

am 12. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 F, B 05 D und C 09 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 2. Juli 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Grund

Aktenzeichen: 199 21 900.1



Verfahren zur Herstellung inhärent mikrobizider Polymeroberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch
5 Polymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren und die Verwendung der so
hergestellten antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller
Polymere durch Pfropfpolymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren auf
10 einem Substrat und die Verwendung der so hergestellten antimikrobiellen Substrate.

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen,
Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich
häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die
15 Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar
zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher
führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien
fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbe-
sondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind
Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen,
insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Kranken-
häusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen
25 für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien
im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie
Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und
30 massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind
häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche

Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

5 Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

10 Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylat-chemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

15 Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

20 In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

25 Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen

30

auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen ggf. als Beschichtung die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

10 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchung nicht angegriffen wird und keine Migration zeigen. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

20 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren können einen Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinyliche Kohlenwasserstoffreste wie
25 Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie

Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Keto- oder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein.

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere eine Molmasse von unter 900, bevorzugt unter 550 g/mol aufweisen.

5 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierte, aliphatische ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



10 mit R_1 : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

15 R_2 : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können,

eingesetzt werden.

20 Als Monomerbausteine eignen neben den in den europäischen Anmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 beschriebenen sekundäraminofunktionalisierten Acryl- bzw. Methacrylsäureestern alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine sekundäre Aminofunktion besitzen, wie z.B. 3-Phenylmethylamino-2-butensäureethylester, 3-Ethylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-1-phenyl-2-propen-1-on, 2-Methyl-N-4-methylamino-1-anthrachinoyl-acrylamid, N-9,10-Dihydro-4-(4-methylphenylamino)-9,10-dioxo-1-anthrachinyl-2-methyl-propenamid, 2-Hydroxy-3-(3-triethoxysilylpropylamino)-2-propensäurepropylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyl)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 3-Phenylamino-3-methyl-2-butensäure-ethylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyloxy)-phenoxy)-2-

25

30

propanolhydrochlorid, 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäuremethylester, 2-Acetamidoacrylsäuremethylester, Acrylsäure-tert.-butylamid, 2-Hydroxy-N-2-propenyl-benzamid, N-Methyl-2-propenamid.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch durch Polymerisation der mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten Monomere auf einem Substrat durchgeführt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

10 Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren,¹ Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder
15 ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit einem mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als
25 Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

30 Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische

Entladung der γ -Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

5 Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

15 Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

20 Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

25 Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen behandelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol,

Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 μm betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgetragenen Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfcopolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiator-molekülen beruht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können weitere aliphatisch ungesättigte Monomere, neben den durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten Monomeren, verwendet werden. So kann als Monomerenmischung ein mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiertes aliphatisch ungesättigtes Monomer mit Acrylaten oder Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitril, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylsäure, Vinylacetat oder Vinylester eingesetzt werden.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Polymere aus aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, zeigen auch ohne Pfcopolymerisation auf einer Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pfcopolymerisation direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide,

Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäß hergestellten Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen – und behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymeren an der Oberfläche

medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und

Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Polymere, Copolymere oder Pfropfpolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte mikrobizide Polymere oder Pfropfpolymere sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks,
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäuremethylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 1a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 1b:

Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 2:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 2-Acetamidoacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet. |

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 2a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 2b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 3:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet. |

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gefropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 3a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 3b:

Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 4:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäure-methylester (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 4a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 4b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 5:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 2-Acetamidoacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet. Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 5a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 5b:

Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Zusätzlich zur oben beschriebenen mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Zellen von *Pseudomonas aeruginosa* und *Staphylococcus aureus* zeigten alle Proben ebenfalls eine mikrobizide Wirkung gegenüber Zellen von *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Rhizopus oryzae*, *Candida tropicalis* und *Tetrahymena pyriformis*. 6-

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine
sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß aliphatisch ungesättigte, durch eine sekundäre Aminogruppe
funktionalisierte Monomere der allgemeinen Formel



- 15 mit R₁: Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter
oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-
Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein
können und
R₂: Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder
20 ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-
Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein
können,
eingesetzt werden.

- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

daß die Polymerisation mit weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren
durchgeführt wird.

- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß die Polymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

10 daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Koronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung aktiviert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5,


15 dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photosensibilisator aktiviert wird.

8. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten
20 antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

9. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten
25 antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

10. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten
antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer
antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

11. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren in Lacken, Schutzanstrichen oder Beschichtungen. .

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens
5 einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind

Die erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden. 6-

